Gleichgewicht und Kinetik des Bromchlorids.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Erich Victor

aus Krugersdorp (Transvaal)

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 1935
Tag der Promotion: 20. Juni 1935

Günthers Buchdruckerei, Saalfeld (Ostpr.)

202

Referenten:
Prof. Dr. M. Bodenstein
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung 1

B. Beschreibung der Apparatur 2

C. Gleichgewichtsversuche 6

Deutung der Absorptionserhöhung 9

Berechnung der Wärmetönung aus der Gleichgewichtskonstanten 10

D. Kinetik 12

Dunkelreaktion 12
Resultate 13
Lichtreaktion 19
Resultate 21
Berechnung der Quantenausbeute 22
Diskussion der Ergebnisse 24

E. Zusammenfassung 28

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544312_0054

Einleitung.

Die Existenz der Verbindung BrCl ist lange diskutiert worden; sie wurde erst durch die Arbeiten von Gray und Style (1) und von Barrat und Stein (2) sichergestellt. Eine Messung der Lage des Gleichgewichts

$$K = \frac{[Br_2]\ [Cl_2]}{[BrCl]^2}$$

durch photometrische Bestimmung der restlichen Br_2-Konzentration nahm Jost (3) vor.

Im Verlauf der vorliegenden Untersuchung erschien eine weitere Arbeit über die Bestimmung des Gleichgewichtes von Rollefson und Vesper (4), deren Resultat von Josts Messung abweicht.

Die Wärmetönung der Reaktion

$$Br_2 + Cl_2 = 2\ BrCl$$

wurde von Jost aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten zu 750 ± 50 Cal ermittelt, ist also außerordentlich klein.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Bromchlorids wurde ebenfalls von Jost (5) auf photometrischem Wege bestimmt. Die Reaktion verlief außerordentlich schnell, sie benötigte bei Drucken von etwa 100 mm Hg bei Zimmertemperatur wenig über eine Minute zur Erreichung des Gleichgewichtes. Eine genaue Bestimmung des Reaktionsverlaufes und der Geschwindigkeitskonstanten gelang deshalb weder nach einer statischen noch nach einer Strömungsmethode. Jost vermutet, daß die Reaktion homogen und bimolekular nach dem einfachsten möglichen Schema verläuft.

Rollefson und Vesper (4) machten bei ihrer Messung des Gleichgewichtes die Beobachtung, daß die Einstellungsgeschwindigkeit durch Einstrahlung sehr stark be-

schleunigt wird. Sie nahmen deshalb an, daß die Resultate von Jost durch Ueberlagerung einer Lichtreaktion gefälscht sind. Wenn die Dunkelreaktion wirklich nach dem bimolekularen Schema verläuft, würde sie ein erhebliches Interesse beanspruchen, da nur sehr wenige Reaktionen dieser Art bekannt sind.

Die Schwierigkeiten, die sich einer genauen Messung der Bildungsgeschwindigkeit des BrCl entgegenstellen, bestehen zum Teil darin, daß die Reaktion ohne Aenderung der Molzahl verläuft, also nicht an einer Druckänderung verfolgt werden kann. Vor allem aber ist die Verbindung BrCl der Mischung aus Brom und Chlor in physikalischer und chemischer Hinsicht so außerordentlich ähnlich, daß eine Konzentrationsbestimmung des gebildeten BrCl nur auf indirektem Wege erfolgen kann. Nach der von Gray und Style aufgenommenen und von Jost ergänzten Absorptionskurve fällt die Extinktion des BrCl im Sichtbaren nach längeren Wellen zu rascher ab als die des Br_2, sodaß oberhalb von 5600 Å ein Gebiet existiert, wo lediglich das in der Mischung vorhandene Br_2 merkbar absorbiert. Durch Photometrierung mit gelbem Licht kann also die jeweilige Br_2-Konzentration gemessen und bei bekannten Anfangskonzentrationen von Brom und Chlor die BrCl-Konzentration ermittelt werden. Da das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur und gleichen Anfangskonzentrationen von Brom und Chlor bei etwa 50 % Bromchlorid liegt, so muß bei der Aufstellung jeder Geschwindigkeitsgleichung die Rückreaktion berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde ist eine genaue Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten notwendig, ehe die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden kann. Da die Resultate von Rollefson und Vesper von denen Josts nicht unbeträchtlich abweichen — Jost gibt als Mittelwert bei 20° für $K = \frac{[Br_2] \cdot [Cl_2]}{[BrCl]^2} = 0{,}2$ an, während Rollefson und Vesper 0,107 finden — erwies es sich als nötig, eine völlig neue Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten vorzunehmen. Rollefson und Vesper führen als Grund für ihre abweichenden Resultate an, daß die von Jost gemachte Voraussetzung, daß das BrCl bei der verwendeten Wellenlänge von 5750 Å nicht absorbiere, unzutreffend sei.

Sie errechnen durch Messung der Absorption der Mischung bei 5460 Å und bei 5750 Å ein Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\alpha_{BrCl}/\alpha_{Br_2} = 0{,}01$, bestreiten dagegen die von Jost und anderen Autoren gefundene Absorptionserhöhung des Br_2 durch die Anwesenheit der anderen Gase. Für eine exakte Neubestimmung der Gleichgewichtskonstanten war also vor allem eine Nachprüfung dieses Einflusses notwendig. Die Messungen der Gleichgewichtskonstanten und die dabei notwendigen Korrekturen werden deshalb im Folgenden den kinetischen Versuchen vorangestellt. Die Apparatur war im Wesentlichen für Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsbestimmungen dieselbe.

Beschreibung der Apparatur.

Da die photometrische Bestimmung der Bromkonzentration die wichtigste Meßgröße ist, wurde auf die Konstruktion eines objektiv arbeitenden Photometers mit rascher und genauer Einstellung besonderer Wert gelegt. Die Anordnung entsprach im Wesentlichen der von Brauer (6) angegebenen. Sie ist aus der Figur ersichtlich. Von der Lichtquelle L aus fällt ein annähernd paralleles Lichtbündel auf einen halbdurchlässigen Metallspiegel SP derart, daß das Licht einerseits nach Durchgang durch das Reaktionsgefäß R auf die Photozelle Z_1 und andererseits nach Durchgang durch die Blende B_1 auf die Zelle Z_2 fällt. Das auf die Zelle Z_2 fallende Licht kann durch die Blende B_1 so reguliert werden, daß die beiden Photozellen gleiche Ströme liefern, die sich bei Gegeneinanderschaltung aufheben. Wenn Brom in das Reaktionsgefäß eingelassen wird, ändert sich der nach Z_1 gelangende Lichtstrom. Der entstehende Differenzstrom bildet ein direktes Maß für die Bromkenzentration. Der Vorteil dieser Kompensationsmethode liegt darin, daß der Meßstrom direkt proportional der Meßgröße ist, während bei Verwendung einer einzigen Photozelle die **Abnahme** des Photostroms proportional dieser Meßgröße ist. Diese Abnahme wäre, wenigstens solange die Absorption klein ist, eine Differenz zweier großer Zahlen. Um die Aenderung der Absorption

rasch messen zu können, wurde der Differenzstrom verstärkt und dann mit einem Röhrenvoltmeter und einem spitzengelagerten Galvanometer als Anzeigeinstrument gemessen. Die verwendeten Photozellen waren Kupfer-Kupferoxydul-Sperrschicht-Photoelemente. Sie haben den Vorteil großer Empfindlichkeit im gelben Spektralgebiet und zeigten im Gegensatz zu anderen Sperrschichtzellen eine ausreichende Konstanz und geringe Empfindlichkeit gegen Temperaturschwankungen. Da sie aber einen sehr kleinen inneren Widerstand besitzen, kann die Verstärkung nur durch Ankoppelung an den Röhrenverstärker über einen passend gewählten Transformator erfolgen, es muß also mit intermittiertem Licht gearbeitet werden, um einen pulsierenden Photostrom zu erzeugen. Im Verstärker wird nur die Wechselstromkomponente des Photostroms verstärkt, so daß auf die Photozellen fallendes Fremdlicht nicht zur Messung gelangt. Es ist also möglich, im beleuchteten Raum zu arbeiten. Die Unterbrechung des Lichtstroms erfolgte durch die zwischen der Lichtquelle und dem Spiegel angebrachte Lochscheibe Ls. Der Verstärker war ein vierstufiger Widerstandsverstärker, der eine Spannungsvervielfachung bis $1 : 10^4$ ermöglichte. Die Einstellzeit der Anordnung war kleiner als 0,1 sec. Zur Abschirmung gegen äußere elektrische Störungen befand sich der Verstärker in einem großen Eisenkasten. Der Eingangstransformator und die ersten Verstärkerstufen waren zur Vermeidung von Rückkoppelungen durch besondere Eisenhüllen abgeschirmt. Die Zellen und deren Zuleitungen befanden sich außerhalb des Kastens. Die Abschirmung der Zuleitungen bereitete anfänglich Schwierigkeiten, konnte aber durch Verlegung in geerdeten Eisenrohren befriedigend erreicht werden. Der Verstärker war nach einer kurzen Einbrenndauer über viele Stunden konstant.

Da im gelben Spektralbereich photometriert wird, würde es naheliegen, die gelbe Quecksilberlinie oder die Natrium D-Linie zu verwenden. Es zeigte sich aber, daß alle verwendeten Gasentladungslichtquellen zu inkonstant brennen, vor allem weil selbst bei konstant gehaltener Stromstärke die Leuchtdichte örtlich über 20 % schwankt. Da die Schwankung der Lichtquelle direkt in den Differenzstrom eingeht, muß diese möglichst klein gehalten werden. Die Spannungsschwankungen des Stadtnetzes können selbst

durch Zwischenschaltung von Eisenwasserstoffwiderständen nicht unter 3 % gebracht werden. Deswegen wurde eine mit Akkumulatoren betriebene Lichtquelle verwandt. Nach zahlreichen Versuchen erwies sich als besonders geeignet eine Osram-Speziallampe, in der ein schmales Wolframband durch einen Strom von 17 Amp. bei 5 Volt auf ca 2900° geheizt wird. Zur Ausblendung des gelben Spektralbereiches erwies sich das Monochromatfilter A von Zeiß als besonders geeignet. Die Prüfung am Spektralphotometer ergab, daß es ein sehr schmales Gebiet um 5800 Å herausschneidet und außerdem nur noch im Roten etwas Licht durchläßt, welches von Br_2 nicht merklich absorbiert wird. Die Dimensionen des Reaktionsgefäßes sind durch folgende Ueberlegung gegeben: Die photometrische Bestimmung der Konzentration ist am genauesten, wenn eine Aenderung der Br_2-Konzentration einer maximalen Aenderung des absorbierten Lichtes entspricht. Dies ist bei einer Licht-Absorption von ca. 50 % der Fall. Da bei verschiedenen Druckbereichen gearbeitet werden sollte, kamen Gefäße von 69, 23 und 10 cm Länge zur Verwendung. Die Druckmessung erfolgte in bekannter Weise mit einem Quarzspiralmanometer als Nullinstrument in Kompensation mit einem Bromnaphtalin-Manometer. Die Genauigkeit dieser Anordnung betrug 0,3 mm BrN. Die photometrische Brombestimmung ergab bei einem Druck von 15 mm im 69 cm-Gefäß eine Genauigkeit von 0,1 mm, ist also genauer als die manometrische. Sämtliche Drucke sind in mm Bromnaphtalin angegeben. Das jeweilige Reaktionsgefäß wurde durch Kapillarschliff mit den Ventilen verbunden. Der Schliff war am äußersten Rand mit Siegellack gedichtet, das von den Gasen kaum angegriffen wurde.

Die vier Glasventile V_1, V_2, V_3 und V_4 führten zur Pumpe, dem Quarzspiralmanometer und den Vorratsgefäßen für Brom, Chlor und Fremdgas. Das Brom war von Kahlbaum bezogen und wurde zwecks Trocknung und Reinigung von Beimengungen wie Chlor, Jod und Bromwasserstoff, im Vakuum über $Ca\,Br_2$ und Ca O zwischen —5 und —8° destilliert. Das Chlor entstammte einer von der I. G. bezogenen Bombe. Es wurde über Schwefelsäure getrocknet und im Vakuum zwischen —78 und —62° destilliert.

Gleichgewichtsversuche.

Jeder Versuch begann mit der Aufnahme einer Eichkurve. Durch das Ventil V_2 wurden wachsende Mengen Br_2 eingelassen und die Drucke gegen die entsprechenden Galvanometerausschläge aufgetragen. Dann wurde durch das Ventil V_1 Chlor zugelassen und der Gesamtdruck gemessen. Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde der Endwert des Br_2 der Eichkurve entnommen. Der Chloranfangsdruck ergibt sich durch Subtraktion des Bromanfangsdruckes vom Gesamtdruck, der Partialdruck des BrCl aus der Differenz von Br_2-End- und Anfangsdruck. Wenn die Gase Cl_2 und BrCl die Absorption des Broms erhöhen, so wird dadurch ein höherer Br_2-Endwert vorgetäuscht. Bonhoeffer (7) findet eine Absorptionserhöhung durch Fremdgas von 6 %. Die Größe dieses Fehlers soll nach Jost 10—12 % betragen, während Rollefson angibt, daß er bei seinen Versuchen nicht ins Gewicht fällt. Zur Ermittlung der notwendigen Korrektur bietet sich die Möglichkeit, den absorptionserhöhenden Einfluß von solchen Gasen zu prüfen, die mit Brom nicht reagieren. Als Fremdgase wurden Stickstoff und Helium, aus Bomben entnommen, benutzt. Der Stickstoff wurde von Feuchtigkeit und Verunreinigungen durch Silicagel bei der Temperatur der flüssigen Luft gereinigt. Das Helium wurde von Spuren des darin enthaltenen Wasserstoffs durch Druckreinigung mit gekühlter Aktivkohle befreit.

Die Möglichkeit, daß das Fremdgas das in den Zuleitungen befindliche Brom in das Reaktionsgefäß drückt und so eine Absorptionserhöhung vortäuscht, wurde dadurch vermieden, daß das schädliche Volumen der Zuleitung bei diesen Versuchen durch Verwendung von Kapillaren auf ca 2 % des Volumens des Reaktionsgefäßes vermindert wurde. Die Zunahme der Absorption bei wachsenden Mengen Fremdgas läßt sich nur mäßig genau verfolgen. Man erreicht schließlich eine maximale Absorptionserhöhung, die genau meßbar ist. Diese beobachtete Absorptionserhöhung beträgt z. B. bei 250 mm Br_2 10 % der Br_2-Absorption vor Fremdgaszusatz, bei 80 mm Br_2 5 %. Sie ist also überraschender Weise abhängig vom Br_2-Druck. Eine Erklärung für diese Druckabhängigkeit

ließ sich nicht geben, zumal die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes mit dieser Anordnung nicht geprüft werden konnte. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Absorptionserhöhung selbst wird später diskutiert. Da die maximale Absorptionserhöhung durch Zusatz eines anderen Gases nicht mehr verändert wird, kann man annehmen, daß auch Cl_2 und BrCl in dem Gemisch die Absorption des Br_2 nicht mehr beeinflussen werden, wenn diese maximale Absorptionserhöhung durch Zusatzgas wirklich erreicht wird. Deshalb wurde in einer weiteren Versuchsreihe nach Einstellung des Gleichgewichtes eine solche Fremdgasmenge (Helium) zugegeben, daß die maximale Absorptionserhöhung auf jeden Fall erreicht war. Um den wahren Br_2-Endwert zu ermitteln, wurde die vorher bestimmte Absorptionserhöhung in Abzug gebracht. In der Tabelle 1 sind in Spalte 10 die Werte von K für drei verschiedene Druckverhältnisse $Br_{2a} : Cl_{2a}$ angegeben.

Für ein und dasselbe Druckverhältnis zeigen die Werte gute Uebereinstimmung, dagegen weichen sie für verschiedene Druckverhältnisse von einander ab. Der Fehler in dem Br_2-Enddruck ist natürlich um so größer, je größer das Verhältnis Gesamtdruck zu Br_2-Enddruck ist, und je größer der Enddruck Br_2 selbst ist. Aus Spalte 2 ersieht man den Br_2-Enddruckwert, der sich aus den Versuchen ohne Fremdgaszusatz ergibt. Spalte 3 enthält die Br_2-Endwerte, die durch Herbeiführung der maximalen Absorptionserhöhung entstehen, und Spalte 4 diejenigen Br_2-Endwerte, die durch Abzug der prozentualen maximalen Absorptionserhöhung berechnet sind. In Spalte 7 finden sich die entsprechend korrigierten Cl_2-Enddrucke. Wenn man mit diesen korrigierten Werten die Gleichgewichtskonstante berechnet, erhält man für alle untersuchten Druckverhältnisse eine Konstante, die in den ersten zwei Stellen übereinstimmt (Spalte 11).

Das beweist, daß die gemachten Voraussetzungen berechtigt waren, daß also der Fremdgaseinfluß tatsächlich die angegebenen Werte besitzt und BrCl und Cl_2 qualitativ dieselbe Wirkung besitzen. Es beweist aber außerdem, daß die Lichtabsorption des Bromchlorids in dem verwendeten Spektralgebiet in der hier verwandten Anordnung nicht ins Gewicht fallen kann, bezw. inner-

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Nr.	Br_{2a}	Br'_{2e}	Br^{0}_{2e}	Br_{2e}	Cl_{2a}	Cl'_{2e}	Cl_{2e}	BrCl'	BrCl	K'	K
1	400	259	270	245,5	212	71	57,5	282	309	0,231	0,147
2	401,5	258,5	269,5	245,0	213	70	56,5	286	313	0,222	0,142
3	400	257	267	243,5	215	72	58,5	286	314	0,226	0,145
4	400	258	269	244,5	213	71	57,5	284	311	0,227	0,145
5	401,5	259	271	247,0	210	67,5	55,5	285	309	0,216	0,144
6	403	258	272	247,0	214	69	58	290	312	0,212	0,147
7	499	233	240	218	492	226	211	532	562	0,187	0,146
8	497	228	235	214	497	228	214	538	866	0,186	0,143
9	414	176	175,5	159,5	482	244	227,5	476	509	0,187	0,141
10	300,5	78		74,5	624,5	402	398,5	445	452	0,158	0,145
11	385	128		122	588	331	325	514	526	0,161	0,143
12	375,5	121,0		115,0	596	341,5	335,5	509	521	0,160	0,142
13	375,0	125		119,0	581,5	331,5	325,5	500	512	0,166	0,147
14	347,5	100		95,0	636,5	309,0	384,0	295	305	0,159	0,143
15	336	93		88,5	640,0	397,0	392,5	486	495	0,156	0,142
16	299	97		93,0	474	272	381	404	412	0,162	0,147

$K = 0{,}144 + 0{,}003$

Tabelle 1.

halb der Fehlergrenze liegt. Das Verhältnis von BrCl zu Br_2-Ende wurde etwa von 5:6 bis 1:5 variiert. Eine merkbare Absorption des Bromchlorids müßte demnach in den ersten Versuchen mit dem Verhältnis Br_2e zu BrCl wie 1:5 einen höheren Br_2-Endwert vortäuschen und damit eine größere Konstante ergeben. Das von Rollefson angegebene Absorptionsverhältnis $\alpha_{BrCl} / \alpha_{Br_2} = 0{,}01$ müßte sich in diesen Versuchen bemerkbar machen. Es würde z. B. bei Versuch Nr. 16 statt einer Konstanten 0,147 eine solche von 0,163 ergeben. Als mittlerer Wert der Gleichgewichtskonstanten ergibt sich:

$$K = 0{,}144 \pm 0{,}003$$

Sie liegt also zwischen den Werten von Jost, der für K = 0,116 bis 0,173 und dem von Rollefson, der für K = 0,107 angibt, ist aber infolge des hier verwendeten Photometers genauer. Jost und Rollefson arbeiteten mit dem Photometer nach König-Martens, dessen Genauigkeit bei sehr günstigen Verhältnissen von $I : I_0$ 4 % erreichen kann, im allgemeinen aber zwischen 10 und 20 % liegt. Dem entspricht ein Fehler in K von 20 %. Rollefson scheint diese Begrenzung seiner Meßgenauigkeit bei der Auswertung seiner Resultate nicht beachtet zu haben.

Deutung der Absorptionserhöhung.

Da die Absorption durch Brom bezw. Bromchlorid in hohem Grade von der Breite des Spektralbereiches abhängig ist, sind allerdings die Ergebnisse in Bezug auf Absorption und Absorptionserhöhung nicht ohne weiteres mit denen anderer Autoren vergleichbar. Die grundlegende Schwierigkeit für die exakte Angabe von Extinktionswerten liegt darin, daß die Absorption bei den Wellenlängen oberhalb 5200 Å sowohl beim Brom wie beim Bromchlorid im Bandengebiet stattfindet. Da die Rotationslinien der Halogenbanden sehr dicht beieinanderliegen, so werden auch schmale Spektrallinien wie die Na,-He- oder Hg-Linie mehrere Rotationslinien überdecken. Die

Angabe eines Extinktions-Koeffizienten ist demnach berechtigt. Die verschiedenen Messungen über die Gültigkeit des Lambert-Beer'schen Gesetzes, d. h. über den Einfluß des Eigendrucks und ferner über den Einfluß des Fremdgases zeigen aber, daß der Extinktionskoeffizient im Bandengebiet nicht dieselbe Eindeutigkeit wie im Kontinuum besitzt. Drei Einflüsse lassen sich dafür verantwortlich machen. Zunächst für die Druckverbreiterung der Rotationslinien zu einer Erhöhung der Lichtabsorption. Der Einfluß dieses Effektes dürfte sich über das ganze Bandengebiet erstrecken. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß das Brom-Molekül prädissoziiert, und die Linien infolgedessen verwaschen erscheinen. Diese Erscheinung ist beim J_2 unter anderem durch Versuche von Turner (8) sichergestellt. Für das Br_2 vermuten Kondratjew und Pollak (9) denselben Effekt; sie fanden nämlich, daß die Intensität der Absorption im Bandengebiet nach längeren Wellen hin verlagert erscheint. Hierfür gibt es noch eine andere Deutungsmöglichkeit. Aus Beobachtung des Druckeinflusses auf die Jod-Fluoresenz läßt sich schließen, daß die Moleküle in höheren angeregten Schwingungszuständen durch Stoß unter Energie-Abgabe in solche mit niederer Schwingungsquantenzahl übergehen, ehe sie reemittieren. Das bedeutet dann, daß die Lebensdauer der höheren Zustände verkürzt erscheint. Damit ist aber auch die Uebergangswahrscheinlichkeit in diesem Zustand verändert; die Erscheinung muß also auch in Absorption auftreten. Sie wirkt sich ebenfalls in einer Verlagerung der Extinktion nach längeren Wellen hin aus. Auf eine systematische Untersuchung mußte wegen der Unübersichtlichkeit dieser Erscheinung verzichtet werden.

Berechnung der Wärmetönung aus der Gleichgewichtskonstanten.

Die Wärmetönung der Reaktion wurde von Jost (3) aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten berechnet, und ihre ungefähre Größe mit Hilfe des Nernst'schen Wärmesatzes abgeschätzt. Da inzwischen wesentlich genauere Daten über die Molekül-Konstanten der

Halogene vorliegen, und die hier gefundene Gleichgewichtskonstante eine Genauigkeit von $\pm$ 0,003 beanspruchen kann, erscheint eine neue Berechnung der Wärmetönung berechtigt. Sie erfolgte nach der Formel:

$$\log Kp = \frac{-U_0}{4{,}573\,T} + j_{Cl_2} + j_{Br_2} - 2j_{BrCl} + \Sigma^{\times}\left(\frac{F}{T}\right) \quad (1)$$

und

$$U_{T=293} = U_0 + \Sigma^{\times}\left(\frac{U}{T}\right) \quad (2)$$

Die chemischen Konstanten von Br_2 und Cl_2 sind mit genügender Genauigkeit bekannt. Die chemische Konstante des BrCl ließe sich berechnen, wenn das Trägheitsmoment I_{BrCl} aus spektroskopischen Daten bekannt wäre. Leider lassen sich die im Sichtbaren gelegenen Banden des BrCl nicht analysieren, da sie von denen des Broms und Chlors überdeckt werden. Das im Ultravioletten von Cordes und Sponer (10) beobachtete Bandengebiet gestattete lediglich eine Abschätzung der Schwingungsenergie des Grundzustandes. Es zeigte sich, daß der Atomabstand des JCl, der aus der Bandenanalyse bekannt ist, sich sehr gut als Mittel von denen des Chlors und Jods darstellt. Dasselbe Verfahren scheint daher für BrCl berechtigt. So ergibt sich ein Trägheitsmoment $J_{BrCl} = 184 \cdot 10^{-40}$ und eine chemische Konstante $j_{BrCl} = 2{,}17$.

Die Berechnung der T-abhängigen Glieder geschah nach der Tabelle der Einstein-Funktion (11). Der notwendige Θ-Wert von BrCl wurde ebenfalls durch Mittelung gebildet, nachdem die Berechtigung des Verfahrens bei JCl geprüft war. Außerdem wurde aus dem von Mecke (12) geschätzten ν-Wert der Schwingungsfrequenz des Grundzustandes berechnete Θ-Wert $\Theta = 595$, der also etwas unter dem gemittelten von $\Theta = 631$ liegt, verwendet.

Die so berechnete Wärmetönung beträgt:

$U_0 = 310 \pm 15$ cal.

$U_0' = 281$ „ (Mecke)

Der nach Gleichung 2 zu addierende Betrag für die

Aenderung der Wärmetönung ist sehr klein, da die Differenz der spezifischen Wärmen wegen der Aehnlichkeit der Moleküle fast vollständig verschwindet. Er beträgt 21 cal.

Es ergibt sich für:

$$U_{T = 293} = 331 \pm 30 \text{ cal.}$$

Kinetik.

Die Versuche über die Bildungsgeschwindigkeit des Bromchlorids wurden in derselben Apparatur vorgenommen wie die Gleichgewichtsbestimmungen. Da die Reaktion bei 200 mm Hg Gesamtdruck nach Jost (5) eine Halbwertzeit von einer Minute besitzt, liegt die Hauptschwierigkeit einer genauen Messung darin, daß bei Beginn der Reaktion die Gasmischung völlig homogen sein muß. Da die Diffusionsgeschwindigkeit dem Druck umgekehrt proportional ist, während die Reaktionsgeschwindigkeit diesem direkt proportional ist, gewinnt man bei zehnmal kleineren Drucken eine hundertmal größere Genauigkeit, vorausgesetzt, daß die Photometrierung wenige Sekunden nach Durchmischung der Gase beginnen kann und dem Reaktionsverlauf ohne Verzögerung zu folgen imstande ist. Die eingangs beschriebene Photometer-Anordnung erfüllte diese Forderung weitgehend. Die verwendeten Drucke konnten bei Versuchen im 69 cm langen Gefäß etwa 5 mm Hg betragen, ohne daß die Genauigkeit darunter litt. Es zeigte sich jedoch, daß in den kürzeren Gefäßen, wo die Drucke entsprechend höher liegen mußten, um eine genügende Extinktion zu erreichen, die Geschwindigkeit der Reaktion nach Beendigung der Diffusion ebenfalls genau gemessen werden konnte. Die Versuche erfolgten in der Weise, daß zunächst Br_2 nach und nach eingelassen und so wie bei den Gleichgewichtsversuchen beschrieben, eine Eichkurve aufgenommwurde. Beim Einlassen des Cl_2 durch das Ventil V_1 besteht die Gefahr, daß bei offenem Manometerventil V_4 bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten in den Kapillaren K_g und K_m im Reaktionsgefäß zunächst ein Ueberdruck und bei dem anschließenden Druckausgleich mit dem

Volumen der Manometerleitung eine inhomogene Mischung entsteht, die sich nur langsam durch die Kapillaren wieder ausgleicht. Diese Gefahr konnte dadurch vermieden werden, daß zunächst das Bromnaphtalin-Manometer auf den gewünschten Gesamtdruck eingestellt wurde. Dann wurde durch Oeffnen des Ventils V_1 in so langsamem Strom Cl_2 eingelassen, daß der erwähnte Druckschwankungseffekt nicht auftreten konnte. Dabei wurde am Quarzmanometer der Zeitpunkt gestoppt, wo die gewünschte Chlormenge erreicht war, und dieser Zeitpunkt als $t = O$ der Berechnung zugrundegelegt. Die während des etwa 30 sec. langen Einlassens umgesetzte Br_2-Menge konnte gleichzeitig am Photometer festgestellt werden und in Abzug gebracht werden. Um die Durchmischung im Reaktionsgefäß selbst zu beschleunigen, hatte das 69 cm lange Gefäß 7 kapillare Zuführungen, wie bei Jost angegeben, während das 23 cm lange Gefäß zwei für Cl_2 und Br_2 gemeinsame Zuführungen besaß. Bei den höchsten verwendeten Drucken war die Durchmischung in weniger als einer Minute erfolgt, wie die Fremdgasversuche zeigten. Dagegen erstreckte sich der kürzeste gemessene Reaktionsverlauf über 6 Minuten. Sämtliche Versuche erfolgten bei 20—23° C im Wasser-Thermostaten. Da nach der Feststellung von Rollefson und Vesper (4) die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes von der Belichtung abhängt, ist es wahrscheinlich, daß die Versuche von Jost (5) durch Lichteinfluß beschleunigt sind. Deshalb wurde das Reaktionsgefäß gegen Fremdlicht geschützt. Das Photometerlicht war infolge der Ausfilterung mit dem Monochromatfilter äußerst energiearm. Es wurde festgestellt, daß es keinen meßbaren Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, indem es einmal während des ganzen Versuches aufgeblendet blieb, während es ein anderes Mal nur ganz kurz für die notwendigen Messungen durchgelassen wurde. Seine Energie wurde im Anschluß an die Lichtversuche gemessen und festgestellt, daß sein Einfluß unter dem der Meßgenauigkeit liegt.

Resultate.

Es erwies sich, daß der Verlauf der Dunkelreaktion, wie Jost (5) vermutete, weitgehend durch die bimolekulare

Reaktionsgleichung darstellbar ist. Die Tabelle 2 zeigt als Beispiel einen im 10 cm langen Quarzgefäß durchgeführten Versuch, in dem die Konstante nach Gleichung:

$$k = \frac{\Delta\, Br_2}{\Delta\, t\ ([Br_2] \cdot [Cl_2] - [BrCl]^2 \cdot K)}$$

unter Verwendung des oben gefundenen Wertes für K berechnet wurde. Die Spalten 3, 4 und 5 enthalten die zeitlichen Mittelwerte von Cl_2, Br_2 und BrCl, die als solche zur Berechnung von k dienen. Je kleiner die Brommenge im Verhältnis zum Gesamtdruck wird, umso größer wird die in der Gleichgewichtsmessung diskutierte Absorptionserhöhung. Deshalb wurden probehalber die Br_2-Werte entsprechend korrigiert. Es zeigte sich jedoch, daß dadurch keine systematische Aenderung der Konstan-

Tabelle 2.

Versuch 21

$Br_2a = 302$ mm $Cl_2a = 656$ mm

1	2	3	4	5	6
t sec	ΔBr_2	$\overline{Br_2}$	$\overline{Cl_2}$	$\overline{BrCl}$	$K \cdot 10^5$
30	6	248.0	614.0	112.0	0,30
60	13	238.5	604.5	131.0	0,31
90	13	225.5	591.5	157.0	0,33
120	12	213.0	579.0	182.0	0.34
150	12	201.0	567.0	200.0	0.37
180	9	190.5	556.5	227.0	0,31
210	11	180 5	546.5	247.0	0,33
240	8	171.0	537.0	266.0	0,33

$\overline{k} = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$

ten bewirkt wird. Rollefson und Vesper (4) haben im Gegensatz zu Jost (5) angenommen, daß die Dunkelreaktion nicht homogen ist, da ihr Reaktionsgefäß nach Reinigung mit Alkohol und Aether veränderte Reaktionsgeschwindigkeit bewirkte. Sie fanden, daß das Gleich-

gewicht unter Umständen bis zu 60 Stunden zur Einstellung benötigte, ein Resultat, das unter keiner Versuchsbedingung hier bestätigt werden konnte. Um einen Wandeinfluß festzustellen, wurden Quarz- und Glasgefäße verwandt. Alle Gefäße wurden mit heißer Salpetersäure gereinigt und mit destilliertem Wasser gespült und durch Auspumpen getrocknet. Die Quarzgefäße wurden außerdem mit der Flamme ausgeheizt. Die folgenden Tabellen 3, 4 und 5 zeigen Geschwindigkeitskonstanten von Versuchen in den verschiedenen Gefäßen, nach verschiedener Behandlung der Gefäßwände.

Die Größe der Geschwindigkeitskonstanten schwankt in diesen Versuchen um eine Zehnerpotenz. Der Wandeinfluß ist also eindeutig. Die Reaktion geht am langsamsten in den Versuchen 71, 75 und 81 im Glasgefäß und im Versuch 17 im 23 cm Quarzgefäß. In Versuch 17 war das Quarzgefäß dadurch verunreinigt, daß das Pumpventil über Nacht offen blieb, und daß die in der Falle kondensiert gewesenen Halogen- Fett- und Hg-Dämpfe in das Gefäß gelangen konnten.

Tabelle 3.

Versuch 69		Versuch 71		Versuch 75		Versuch 81		Versuch 82	
Br_{2a}=19 mm		Br_{2a}=69.5mm		Br_{2a}=68 mm		Br_{2a}=18 mm		Br_{2a}=51.5mm	
Cl_{2a}=32 mm		Cl_{2a}=42.3mm		Cl_{2a}=172 mm		Cl_{2a}=182 mm		Cl_{2a}=69.5mm	
t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$
360		300		240		300		300	
	0.9		3.0		0.3		0.4		1.0
1260		600		360		600		600	
	1.0		2.0		0.3		0.6		0.5
2100		900		600		900		900	
	1.6		4.0		0.2		0.5		0.5
2700		1200		900		1200		1200	
	1.1		6.0		0.6		0.5		0.8
3300				1200		1500		1500	
	1.4				0.3		0.6		0.6
				1380				1800	
					0.3				0.5
								2100	
									0.4

Tabelle 3.

Versuch 89 Br_{2a}=25 mm Cl_{2a}=17 mm		Versuch 90 Br_{2a}=72 mm Cl_{2a}=85 mm		Versuch 96 Br_{2a}=72 mm Cl_{2a}=85 mm		Versuch 98 Br_{2a}=50.7mm Cl_{2a}=89mm	
t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$
300		300		300		300	
	3.3		2.4		0.8		1.0
600		600		600		600	
	1.9		2.1		1.1		1.3
900		900		900		900	
	2.4		1.8		1.3		1.4
1200		1200		1200		1200	
	3.6		2.4		1.8		1.2
1500		1500		1500		1500	
	3.3		1.9		3		1.8
		1800		1800			
			2.5		8.7		

Tabelle 3.

Versuch 101 Br_{2a}=55.5mm Cl_{2a}=24mm		Versuch 103 Br_{2a}=27.5mm Cl_{2a}=56.5mm		Versuch 102 Br_{2a}=59mm Cl_{2a}=60.5mm	
t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$	t_{sec}	$k \cdot 10^5$
300		300		300	
	1.7		1.5		1.1
600		600		600	
	1.8		2.1		1.5
900		1500		1500	
	1.8		2.3		1.6

Versuche im langen Glasgefäß.

Tabelle 4.

Versuch 27		Versuch 28		Versuch 30		Versuch 33	
Br_{2a}=339,5 mm		Br_{2a}=356,0 mm		Br_{2a}=370,0 mm		Br_{2a}=376,5 m	
Cl_{2a}=220,0 mm		Cl_{2a}=601,5 mm		Cl_{2a}=571,5 mm		Cl_{2a}=563,5 mm	
t_{sec}	k 10^5	t_{sec}	k 10^5	t_{sec}	k 10^5	t_{sec}	k 10^5
60	1,00	30	1,72	60	1,15	60	0,93
120	0,90	60	1,02	90	1,14	90	1,33
180	1,40	90	0,88	120	1,03	120	1,22
240	0,95	120	0,85	150	0,91	150	0,94
360	0,90	150	0,93	180	0,95	180	1,12
480	0,81	180	0,83	210	0,95	240	1,00
		240	0,71	240	0,99	360	1,00
		300	0,64	300	1,03		
		420	0,71	360	0,93		

Versuch 35		Versuch 39		Versuch 40		Versuch 42	
Br_{2a}=316,0 mm		Br_{2a}=283,0 mm		Br_{2a}=296,0 mm		Br_{2a}=316,0 mm	
Cl_{2a}=661,5 mm		Cl_{2a}=627,0 mm		Cl_{2a}=501,0 mm		Cl_{2a}=317,5 mm	
t_{sec}	k 10^5	t_{sec}	k 10^5	t_{sec}	k 10^5	t_{sec}	k 10^5
30	1.00	120	0,22	30	1,51	15	1,29
60	1,01	240	0,18	60	1,30	30	1,90
90	0,99	360	0,14	90	1,08	45	2,12
120	0,89	480	0,16	120	0,95	60	1,78
150	0,92	600	0,16	150	0,98	90	1,48
180	0,74	720	0,16	180	1,13	120	1,38
210	0,76	840	0,13	240	1,05	180	1,65
240	0,85	960	0,14	330	1,04	360	1,42
300	0,74	1080	0,15	480	1,33		
420	0,81	1200	0,13				
		1320	0,18				
		1560	0,13				

Versuche im 23 cm Quarzgefäß.

Tabelle 5.

Versuch 15 Br_{2a} = 300 mm Cl_{2a} = 681 mm		Versuch 21 Br_{2a} = 302 mm Cl_{2a} = 670 mm		Versuch 30 Br_{2a} = 300 mm Cl_{2a} = 673 mm	
t sec	k 10^5	t sec	k 10^5	t sec	k 10^5
30	0,04	30	0,55	30	0,52
60	0,41	45	0,46	45	0,40
90	0,31	60	0,30	60	0,46
120	0,31	90	0,31	75	0,40
150	0,31	120	0,33	90	0,33
180	0,41	150	0,34	120	0,35
210	0,34	180	0,37	150	0,33
240	0,38	210	0,31	180	0,30
300	0,28	240	0,33	210	0,26
360	0,33	270	0,33	240	0,28
420	0,25			270	0,26
480	0,41			300	0,28
				330	0,26
				360	0,27
				390	0,20
				420	0,31
				480	0,29
				540	0,31

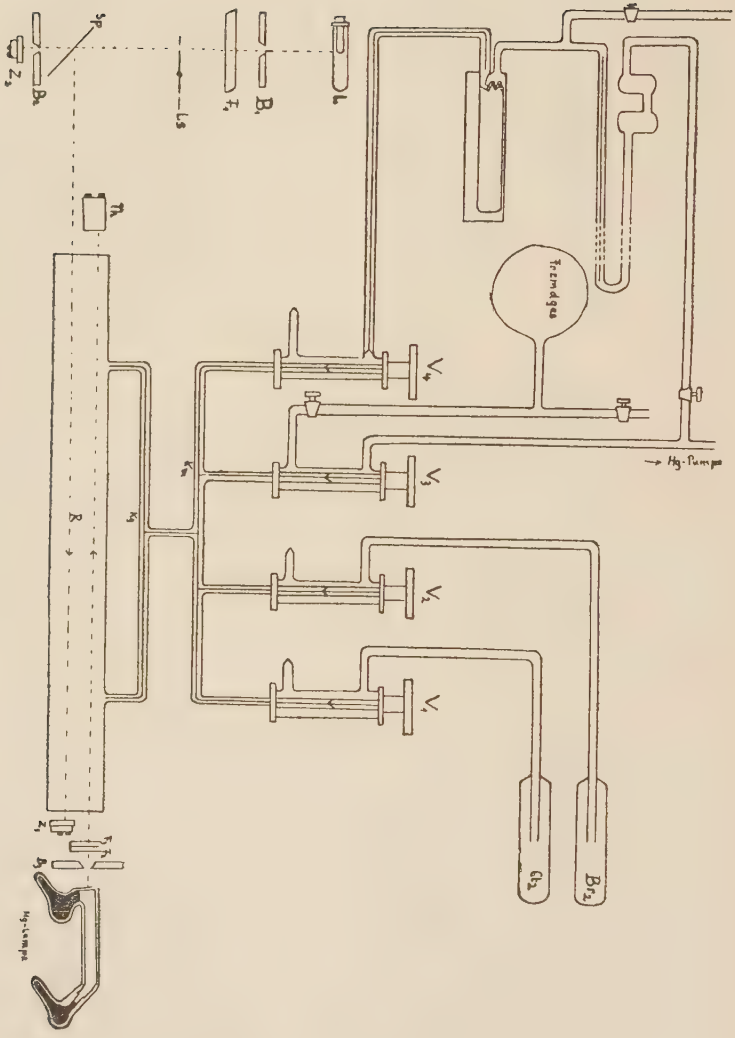
Versuche im 10 cm Quarzgefäß.

Aehnliche Werte zeigen merkwürdiger Weise die Versuche 15,21 und 30 im 10 cm Quarzgefäß, bei denen das Gefäß besonders gut ausgeheizt war. Die Konstanten im Glasgefäß, die bei zehnmal kleineren Drucken gewonnen wurden, und bei denen man aus diesem Grunde einen größeren Wandeinfluß vermuten darf, zeigen im ganzen langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten. Außerdem zeigen die Konstanten innerhalb dieser Versuche die größten Schwankungen, und in einigen nehmen sie gegen Ende der Reaktion zu. Die verwendeten Gase waren, wie oben erwähnt, sorgfältig getrocknet. Es zeigte sich aber, daß die Reaktion durch Wasserdampf nicht beeinflußt wird. Nach Versuch 33 im 23 cm Quarzgefäß hat die Anwesenheit von 20 mm H_2O-Dampf keinen Einfluß. Die Reaktion ist

offenbar nicht homogen und läßt sich andererseits durch die angegebene Gleichung der bimolekularen Reaktion darstellen. Vielleicht würde eine sehr genaue Untersuchung des Reaktionsverlaufes bei sehr verschiedenen Druckverhältnissen eine systematische Abweichung zeigen. Bei der großen Geschwindigkeit der Reaktion und den verhältnismäßig ungünstigen Konzentrationsbestimmungen und den dadurch gegebenen geringen Variationsmöglichkeiten verspricht dies hier jedoch wenig Erfolg. Es erschien deshalb sinnvoller, den Lichteinfluß auf die Reaktion zu untersuchen, um festzustellen, ob die Elementar-Reaktion wirklich bimolekular ist, oder ob sie über die Atome geht.

Lichtreaktion.

Zur Untersuchung der Lichtreaktion mußte die Einstrahlung und die Photometrierung gleichzeitig erfolgen. Da aber die Photometrierung, wie oben besprochen, nur mit gelbem Licht erfolgen kann, während für die Prüfung des Lichteinflusses die Einstrahlung jenseits der Konvergenzstelle von Brom in Frage kommt, mußten durch das Reaktionsgefäß gleichzeitig zwei Strahlen gehen, die unabhängig voneinander gemessen werden konnten; das Photometerlicht mit der Photozelle, das photochemisch wirksame mit der Thermosäule. Als Reaktionsgefäß diente, wie schon bei einem Teil der Dunkelversuche, ein zylindrisches Quarzgefäß von 10 cm Länge und 6 cm Durchmesser. (Figur). Das Licht der Quecksilberlampe geht durch Blende B_3, Filter F_2 und F_3 und fällt nach Durchgang durch das Reaktionsgefäß auf die Thermosäule Th. Das Photometerlicht passiert das Reaktionsgefäß in entgegengesetzter Richtung. Dadurch wird vermieden, daß das sehr intensive und schwankende Licht der Quecksilberlampe auf die Photozelle gelangt. Als Filter dienten zur Ausfilterung der Hg-Linie 4360 A ein BG_2-Filter für die grüne 5460 Å ein OG_1-Filter von Schott. Zur Ausfilterung von Rot und Ultrarot wurde eine Kupfersulfatlösung verwendet. Zur Messung von I_0 und I_{abs} diente eine Moll'sche Thermosäule in Verbindung mit einem Moll'schen Spie-


Hg-Pump
Hg-lamp

gelgalvanometer. Die Eichung erfolgte mit einer Eichlampe des Bureau of Standards. I_{abs} ergab sich als Differenz zwischen dem Ausschlag des Galvanometers bei leerem und gefüllten Reaktionsgefäß. Die Reflexionsverluste wurden in Höhe von 10 % in Abzug gebracht. An der Absorption, sowohl im Blauen wie im Grünen und Gelben, ist das in der Gasmischung befindliche Chlor wegen seines sehr viel kleineren Extinktions-Koeffizienten kaum beteiligt. Dagegen ist die Extinktionskurve des BrCl nach Jost (3) in diesen Gebieten dem des Broms verhältnismäßig ähnlich, so daß die Lichtabsorption sich während des Versuches im Blauen überhaupt nicht, im Grünen nur unwesentlich ändert. Die Konvergenzstelle des BrCl, die der Dissoziation in ein normales Bromatom und ein angeregtes Chloratom entspricht, wurde von Jost auf 5200 Å abgeschätzt. Die Einstrahlung der Hg-Linie 4360 Å führt also immer zur Dissoziation in Atome. Dagegen ergibt die Einstrahlung im Grünen nur angeregte Molekeln, die aber durch Stoß in zwei normale Atome zerfallen können, da die Dissoziationsenergie von Brom und Bromchlorid geringer ist als die Energie der Linie 5460 Å. Es erwies sich leider als schwierig, eine genügende Intensität der gefilterten grünen Linie 5460 Å zu erhalten. Es gelang nur, wenn man einen Anteil von ca. 20 % der gelben Linie mit in Kauf nahm. Da diese nur sehr wenig vom Brom absorbiert wird und ihre Energie kleiner als die Dissoziationsenergie des Br_2 ist, ist ihre photochemische Wirkung vermutlich zu vernachlässigen.

Resultate.

Bei der beschriebenen Anordnung ließ sich durch Einstrahlung eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bis auf etwa den vierfachen Wert der Dunkelreaktion erreichen. Es ist also nicht möglich, bei Zimmertemperatur die reine Lichtreaktion zu messen, wenn nicht größenordnungsmäßig höhere Lichtintensitäten zur Verfügung stehen. Die Größe des Lichteinflusses, die mit der beim Chlorknallgas gefundenen vergleichbar ist, läßt vermuten,

daß es sich um eine Kettenreaktion handelt, die mit der Dissoziation eines Brom-Molekels in Bromatome beginnt und über Brom- und Chloratome läuft.

Wenn man die Reaktion berechnen will, so ist, wie Tabelle 6 zeigt, auch in diesem Fall die Geschwindigkeit durch die bei den Dunkelreaktionen verwandte bimolekulare Gleichung ohne systematischen Fehler darstellbar. Die Abhängigkeit von der Lichtintensität ließ sich nicht eindeutig feststellen, doch erscheint sie eher proportional der Wurzel aus I_{abs} als proportional I_{abs} zu sein.

Berechnung der Quantenausbeute.

Eine genaue Berechnung der Quantenausbeute erfordert die Kenntnis des Umsatzes, und diese kann wegen des gleichzeitigen Ablaufs von Licht- und Dunkelreaktion nur dann erfolgen, wenn der durch die Lichtreaktion entstandene Umsatz bekannt ist. Da aber die Dunkelreaktion immer einen meßbaren Beitrag zum Umsatz liefert, so hat man zunächst keine Möglichkeit beide zu trennen. Macht man aber die Annahme, daß die Dunkelreaktion denselben Reaktionsmechanismus befolgt wie die Lichtreaktion, d. h., daß sie ebenfalls eine Kettenreaktion ist, die über die Atome verläuft, dann kann man so rechnen, als ob die beiden Reaktionen unabhängig voneinander verlaufen und kann die Menge des durch die Dunkelreaktion gebildeten BrCl von dem Gesamtumsatz in Abzug bringen, um die Ausbeute der Lichtreaktion zu berechnen. Die Berechtigung dieser Annahme wird später nachgewiesen. Die Berechnung der Quantenausbeute geschah in der folgenden Weise. Vor und nach jeder Lichtreaktion wurde eine Dunkelreaktion gemessen und festgestellt, daß sich der Wandeinfluß nicht verändert hat. Dann wurde für einen bestimmten Zeitpunkt der durch Licht- und Dunkelreaktion verursachte Gesamtumsatz gemessen und die zu diesem Zeitpunkt durch die Dunkelreaktion gebildete Bromchloridmenge in Abzug gebracht. Aus der restlichen BrCl-Menge und der bis zu diesem Zeitpunkt absorbierten Lichtenergie berechnet sich die Quantenausbeute in der üblichen Weise. Die folgende Tabelle 7 zeigt für die Versuche die so

Versuch 14.

$Br_{2a} = 296$ mm $\quad Cl_{2a} = 651$ mm

t_{sec}	ΔBr_2	Br_2	$\overline{Cl}_2$	$\overline{BrCl}$	$k \cdot 10^5$
30	40	229	584	134	1,01
60	28	195	550	202	0,92
90	17	172	528	247	0,55
120	16	156	511	280	0,76
150	17	140	494	313	1,03
180	13	124	480	343	1,03

Versuch 17.

$Br_{2a} = 300$ mm $\quad Cl_{2a} = 637$ mm

t_{sec}	ΔBr_2	$\overline{Br}_2$	$\overline{Cl}_2$	$\overline{BrCl}$	$k \cdot 10^5$
30	31	236,5	573,5	127	0,79
60	29	206,5	543,5	187	0,90
90	23	180,5	517,5	239	0,90
120	20	159	496	282	0,99
150	12	143	480	314	0,71
180	16	129	466	342	1,24
210	10	116	453	368	1,01
240	6	108	445	384	0,75

Tabelle 6.

erhaltenen Werte, die für λ_{4360} und λ_{5466} die gleichen Werte. Daß sich kein Unterschied beim Einstrahlen im Bandengebiet und Kontinuum zeigt, steht in Uebereinstimmung mit Jost (13) für H_2 und Br_2 und anderen Autoren.

Diskussion der Ergebnisse.

Die Tatsache der Lichtreaktion mit hoher Quantenausbeute macht eine Kettenreaktion analog zum Bromwasserstoff und Chlorknallgas sehr wahrscheinlich. Das Schema der Elementarreaktionen würde entsprechend lauten:

Tabelle 7.

Versuch	Br_{2a}	Br_{2e}	Gesamt Br.Cl	λ Å	Iabs	Q. A.
12	260	130	254	4360	459.10^3	$1.5.10^3$
13a	250	125	165	4360	765	1.0
14	249	125	150	4360	325	2.0
18	263	131	129	4360	267	2.0
20a	263	131	156	4360	388	1.7
21	260	130	187	4360	860	1.0
25	253	126.5	220	5460	342	1.0

Das der Lichtreaktion:

1) $Br_2 + h\nu \rightarrow Br + Br$
2) $Br + Cl_2 \rightarrow BrCl + Cl - 5{,}7$ Cal
3) $Cl + Br_2 \rightarrow BrCl + Br + 6{,}0$ „
4) $Cl + BrCl \rightarrow Cl_2 + Br + 5{,}7$ „
5) $Br + BrCl \rightarrow Br_2 + Cl - 6{,}0$ „
6) $Br + Br + W \rightarrow Br_2 + 45{,}2$ „

Das der Dunkelreaktion:

1) $Br_2 + W \rightarrow Br + Br - 45{,}2$ Cal

Reaktionen 2—6) wie im obigen Schema.

Die Geschwindigkeitsgleichungen lauten:

1) $+\frac{d\,[Br]}{d\,t} = I_{abs}$ 2) $+\frac{d\,[Cl]}{d\,t} = k_2\,[Br]\,[Cl_2]$

3) $+\frac{d\,[Br]}{d\,t} = k_3\,[Cl]\,[Br_2]$ 4) $-\frac{d\,[Cl]}{d\,t} = k_4\,[Cl]\,[BrCl]$

5) $-\frac{d\,[Br]}{d\,t} = k_5\,[Br]\,[BrCl]$ 6) $-\frac{d\,[Br]}{d\,t} = k_6\,[Br]$

und für die Dunkelreaktion

1) $\frac{d\,[Br]}{d\,t} = k_1\,[Br_2]$

Gleichung 2—6) entsprechend denen der Lichtreaktion. Die Numerierung ist analog dem HBr-Schema gewählt. Nur Gleichung 5) ist neu eingeführt mit Rücksicht darauf, daß in der Nähe des Gleichgewichts auch diese Gegenreaktion in Rechnung gesetzt werden muß. Die Wärmetönungen sind alle bekannt, da sich die Bildungswärme des BrCl aus den Atomen mit Hilfe des oben gewonnenen U_0-Wertes zu 51,2 Cal berechnet. Aehnlich wie beim HBr und HCl ist Reaktion 2) vermutlich geschwindigkeitsbestimmend. Nimm man an, daß für diese endotherme Austauschreaktion die Aktivierungswärme nicht wesentlich größer ist, so würde sie ungefähr bei jedem zwanzigtausendsten Stoß vor sich gehen. Etwa dasselbe gilt für die Rückbildung des Br_2 nach Gleichung 5), deren Wärmetönung unwesentlich größer ist. Entsprechend der Quantenausbeute würde eine Kettenlänge von 10^3 bedeuten, daß die Br-Atome im allgemeinen durch Absorption an der Wand nach Gleichung 6) verschwinden. Rekombination im Gasraum könnte man nur bei hohen Fremdgaszusätzen und höherem Cl_2-Druck erwarten, denn die stationäre Br-Atomkonzentration muß in diesen Versuchen wegen der hundertmal größeren Stoßausbeute der Gleichung 2) entsprechend kleiner sein als bei der HBr-Reaktion. Eine Bildung von BrCl aus den Atomen oder eine Cl-Atomrekombination kommt wegen der noch viel kleineren stationären Cl-Atomkonzentration erst recht nicht in Betracht. Der mittlere Diffusionsweg der Br-Atome an der Wand beträgt etwa 3 cm. Da die mittlere freie Weglänge bei 1/10 Atmosphäre 10^{-7} cm ist, sollte bei einer Stoßausbeute von 5.10^{-5} der Reaktion 2) und einer solchen von etwa 10^{-1} der Reaktion 3) die Kette nach etwa 100 Gliedern an der Wand endigen. Die gefundene Kettenlänge von 10^3 spricht dafür, daß nicht jedes an die Wand gelangende Br-Atom adsorbiert wird. Wenn der Kettenabbruch nur durch die Wand erfolgt, sollte man annehmen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Lichtintensität ist. Die Versuche zeigen einen kleineren Wert, doch waren sie nicht genau genug, um sie eindeutig zu diskutieren. Die Reaktionen 3) und 4) sind sich sehr ähnlich und verlaufen ohne Aktivierungswärme. (Jost 13).

Bemerkenswert ist, daß auch das gebildete BrCl durch Licht wieder in Atome zerlegt wird und so neue Ketten

beginnt. Es findet also bei ungefähr gleicher Absorption keine Aenderung der Quantenausbeute statt. Die Reaktion $BrCl + h\nu \rightarrow BrCl^{\times}$ braucht im Schema nicht berücksichtigt zu werden.

Der Verlauf der Dunkelreaktion läßt sich, wie oben gezeigt, näherungsweise durch eine bimolekulare Gleichung verhältnismäßig gut beschreiben. Andererseits scheint kein Zweifel zu sein, daß die Reaktion in hohem Grade von der Beschaffenheit der Wand abhängt, also inhomogen ist. Ein Einfluß gasförmiger Verunreinigungen, die einen bestimmten Dampfdruck besitzen, ist deswegen sehr unwahrscheinlich, weil gasförmige Zusätze wie H_2O, O_2 und andere die Reaktion nicht beeinflussen. Eine bimolekulare Wandreaktion läßt sich aber nur erklären bei der sehr unwahrscheinlichen Annahme, daß die beiden reagierenden Bestandteile gleichmäßig stark adsorbiert werden, oder wenn man einen Atomkettenmechanismus annimmt. Die Vorstellung für die Entstehung der Ketten wäre dann, daß ein an der Wand adsorbiertes Br_2-Molekül dort mit verkleinerter Aktivierungswärme zu reagieren vermag, indem es zufolge Gleichung 1) in Atome dissoziiert und ein absorbiertes Atom mit einem adsorbierten Cl_2-Molekül reagiert, wobei ein Cl-Atom in den Gasraum gelangt und dort die Kette beginnt, oder indem eine andere atomliefernde Reaktion 2—5) an der Wand unter Abgabe eines Atoms an den Gasraum vor sich geht. Die Zahl der an der Wand beginnenden Ketten wäre in jedem Fall dem adsorbierten Br_2 und damit dem Br_2-Druck proportional. Es bestünde also genaue Analogie zur H-Cl-Reaktion im Dunkeln. (Khodschaian-Dissertation). Es wäre zu prüfen, ob unter Annahme des obigen Reaktionsschemas tatsächlich in summa eine der bimolekularen analoge Gleichung resultiert.

Zu diesem Zwecke wird nach den sechs Gleichungen der Dunkelreaktion die Bildungsgeschwindigkeit $\frac{d\,[BrCl]}{d\,t}$ berechnet.

$$\frac{d[BrCl]}{dt} = k_2[Br]\,[Cl_2] + k_3[Cl]\,[Br_2] - k_4[Cl]\,[BrCl] - k_5[Br]\,[BrCl]$$

Hierin wurden die stationären Atomkonzentrationen wie

beim HBr aus den sechs Gleichungen eliminiert und berechnet. Gleichung 1) und 6) ergeben die Gleichgewichtskonzentration des wirksamen Br an der Wand.

$$K' = \frac{2\,k_1}{k_6}\,[Br_2]$$

Man erhält so:

$$\frac{d[BrCl]}{d\,t} = K'\,[Br_2]\,\frac{k_2 k_3\,[Cl_2]\,[Br_2] - k_4 k_5\,[BrCl]^2}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[BrCl]}$$

oder bei Dividieren mit Br_2:

$$\frac{d\,[BrCl]}{d\,t} = K'\,\frac{k_2\,k_3\,[Cl_2]\,[Br_2] - k_4\,k_5\,[BrCl]^2}{k_3 + k_4\,\frac{[BrCl]}{[Br_2]}}$$

Diese Gleichung zeigt zunächst, daß zu Beginn der Reaktion, wenn [BrCl] klein ist, die Geschwindigkeit wirklich nur durch das erste Glied im Zähler, also durch Const. $[Br_2]$ $[Cl_2]$ bestimmt ist. Wenn man für das eingestellte Gleichgewicht $\frac{d\,[BrCl]}{dt} = 0$ setzt, erhält man für die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{k_4 \cdot k_5}{k_2 \cdot k_3}$, wie zu erwarten ist. Durch Einsetzen und Dividieren mit k_3 ergibt sich:

$$\frac{d\,[BrCl]}{d\,t} = \frac{K'\,k_2}{1 + \frac{k_4}{k_3}\,\frac{[BrCl]}{[Br_2]}}\,[Br_2]\,[Cl_2] - K\,[BrCl]^2$$

Wenn man aus dieser Gleichung und der oben verwendeten bimolekularen Reaktionsgleichung die oben angeführte Geschwindigkeitskonstante K berechnet, erhält man:

$$K = \frac{K' \cdot k_2}{1 + \frac{k_4}{k_3}\,\frac{[BrCl]}{[Br_2]}}$$

Also sollte diese Konstante gegen Ende der Reaktion mit wachsendem Verhältnis $\frac{[BrCl]}{[Br_2]}$ kleiner werden. Wenn aber $k_4 < k_3$ ist, bleibt der Nenner annähernd konstant, und die Aenderung des Verhältnisses $\frac{[BrCl]}{[Br_2]}$ tritt nicht

in Erscheinung. Es ist anzunehmen, daß dies bei den Versuchen der Fall war, und daß aus diesem Grunde die Dunkelreaktion verhältnismäßig gut durch die bimolekulare Gleichung darstellbar war.

Für die Lichtreaktion wären wegen des Kettenabbruchs an der Wand die Gleichungen:

$$\frac{-d\,[Br_2]}{d\,t} = I_{abs}\,; \quad \frac{+\,d\,[Br_2]}{d\,t} = k_6\,[Br] \text{ und } [Br] = \frac{I_{abs}}{k_6}$$

einzusetzen. Dann ergibt die Gleichung für die Lichtreaktion:

$$\frac{d\,[BrCl]}{d\,t} = \frac{I_{abs}}{k_6}\;\frac{k_2\;k_3\,([Cl_2]\,[Br_2] - K\,[BrCl]^2)}{k_3\,[Br_2] + k_4\,[BrCl]}$$

In dieser Gleichung ist allerdings die Lichtabsorption durch BrCl nicht berücksichtigt. Sie unterscheidet sich von der Gleichung der Dunkelreaktion durch das Fehlen von Br_2 im Zähler. Die Genauigkeit der Versuche ist wegen der allzu großen Geschwindigkeit der Lichtreaktion nicht hinreichend, um diesen Unterschied nachzuweisen. Das wesentliche Argument für den gleichen Atom-Kettenmechanismus von Licht- und Dunkelreaktion dürfte die gleiche Absolutgeschwindigkeit der beiden Reaktionen sein. Diese rechtfertigt vor allem das eingeschlagene Verfahren der Umsatzberechnung durch Subtraktion der Dunkelreaktion von der Gesamtreaktion.

Die geschwindigkeitsbestimmende Größe ist in allen Fällen k_2.

Zusammenfassung.

Um die Kinetik der BrCl-Bildung zu messen, wurde zunächst eine genaue Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[Br_2]\,[Cl_2]}{[BrCl]^2}$ vorgenommen. Sie erfolgte durch Bestimmung der Br_2-Konzentration im Gleichgewicht durch objektive Photometrierung mit gelbem Licht. Die notwendige Korrektur für die Absorptionserhöhung des Br_2 durch Fremdgas wurde bestimmt und in Abzug gebracht. Die Gleichgewichtskonstante bei Zimmertemperatur hat den Wert $K = 0{,}144 \pm 0{,}003$. Mit Hilfe des Nernst-

schen Wärmesatzes wurde die Wärmetönung der Reaktion: $Br_2 + Cl_2 = 2\ BrCl$
$U_0 = 310 \pm 30$ cal
$U_{T=293} = 331 \pm 30$ cal
gefunden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von BrCl wurde im Dunkeln und im Licht gemessen. Die Dunkelreaktion ist inhomogen, aber weitgehend durch eine bimolekulare Gleichung darstellbar. Die Konstante beträgt etwa $k = 10^{-5}$ bis 10^{-6}, je nach der Beschaffenheit der Wand. Bei Drucken von 1000 mm (Bromnaphtalin) beträgt die Halbwertzeit 2—15 Minuten. Der Einfluß des Lichtes ist im Bandengebiet und im Kontinuum der gleiche. Bei Annahme einer Atomkette beträgt die Quantenausbeute $1—2.10^3$. Als Deutung wird für Licht- und Dunkelreaktion der gleiche Atomkettenmechanismus mit Kettenabbruch an der Wand angenommen, mit dem Unterschied, daß im Dunkeln auch der Kettenbeginn an der Wand stattfindet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. M. Bodenstein ausgeführt, dem ich für sein stetes Interesse an dieser Stelle bestens danken möchte. Herrn Dr. G. Brauer bin ich für seine unermüdliche Unterstützung und Beratung zu besonderem Dank verpflichtet.

Das bei der Arbeit verwendete Photometer ist aus den Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gebaut worden.

Literatur-Verzeichnis.

1. Gray und Style, Proc. Roy. Soc. 126, 603. 1930.
2. Barrat und Stein, Proc. Roy. Soc. 122, 582. 1929.
3. W. Jost, Z. Phys. Ch. A 153, 143. 1931.
4. Rollefson und Vesper, J. Am. Ch. Soc. 56 (3) 620. 1934.
5. W. Jost, Z. Phys. Ch. B 14, 413. 1931.
6. G. Brauer, Z. Phys. Ch. B. 26, 71. 1934.
7. Bach, Bonhoeffer und Moelwyn-Hughes, Z. Phys. Ch. B 27, 71. 1935.
8. Louis Turner, Phys. Rev. 31, 983. 1928. 41, 627. 1932.
9. Kondratjew und Pollak, Z. Phys. 76, 386. 1932. Phys. Z. d. S. U. 4, 764. 1933.
10. Cordes und Sponer, Z. Phys. 63, 334. 1930.
11. Einstein-Funktionen, Landolt-Börnstein 1. Erg. Bd. S. 703.
12. Mecke, Handb. Eucken-Wolf Bd. 9, II S. 300.
13. W. Jost, Z. Phys. Ch. B 3, 95. 1929.

Lebenslauf.

Ich, Erich Victor, wurde am 18. Juni 1906 als Sohn des Kaufmanns Hermann Victor in Krugersdorp, Transvaal, geboren. Ich besuchte in Deutschland die Schule.

Nach bestandener Reifeprüfung an der Oberrealschule zum Dom in Lübeck studierte ich Chemie in Hamburg, München und Berlin. Das erste Verbandsexamen legte ich in München ab, das zweite in Berlin.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Max Bodenstein im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom Sommersemester 1932 bis zum Wintersemester 1934/35 ausgeführt.

Meine Lehrer waren die Professoren Rabe, Remy, Koch, Hönigschmid, Wieland, E. Schmidt, Leuchs, Schlenk, Bodenstein, Günther, Wohl, Schumacher.